

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/523, C08L 69/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/07778
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Februar 1999 (18.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04732 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1998 (29.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 34 667.7 11. August 1997 (11.08.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). KELLER, Bernd [DE/DE]; Im Winkel 34, D-47608 Geldern (DE). ALBERTS, Heinrich [DE/DE]; Schulstrasse 1a, D-51519 Odenthal (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: FLAME-RESISTANT REINFORCED POLYCARBONATE ABS MOULDING MATERIALS (54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE, VERSTÄRKTE POLYCARBONAT-ABS-FORMMASSEN (57) Abstract <p>The invention relates to flame-resistant, reinforced polycarbonate ABS moulding materials, whose polycarbonate component is replaced by a mixture of 2 polycarbonates, preferably having identical structure and different relative solution viscosity.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige, verstärkte Polycarbonat-ABS-Formmassen, deren Polycarbonatkomponente durch eine Mischung aus 2 Polycarbonaten mit vorzugsweise identischer Struktur und unterschiedlichen relativen Lösungsviskositäten ersetzt ist.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Flammwidrige, verstärkte Polycarbonat-ABS-Formmassen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft mit organischen Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete, verstärkte Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau aufweisen.

Verstärkte flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen sind bereits bekannt.

10 So werden in der EP-A-0 754 531 u.a. flammwidrige Formmassen aus Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisat und gegebenenfalls SAN-Copolymerisaten beschrieben, die mit blättchenförmigen, anorganischen Materialien verstärkt sind.

15 Flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer und/oder Pfropfpolymer, oligomeren Phosphaten als Flammenschutzmittel und Fasern als Verstärkungsmaterialien, sind aus der EP-A-0 363 608 bekannt.

20 Die Lehre der EP-A-0 640 655 befaßt sich mit flammwidrigen Formmassen aus aromatischen Polycarbonaten, styrolhaltigen Copolymeren, Pfropfpolymeren, und einer Mischung aus Mono- und oligomeren Phosphaten, die gegebenenfalls Glasfasern als Verstärkungsmaterialien enthalten können.

25 Für bestimmte Einsatzzwecke, wie für die Herstellung von Formkörpern mit erhöhter mechanischer Beanspruchung oder für Formkörper mit dünner Wandstärke zeigen die bekannten Formmassen ein nicht ausreichendes Eigenschaftsniveau, insbesondere eine zu geringe Steifigkeit oder zu geringes Fließverhalten.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, flammwidrige, verstärkte Polycarbonat-ABS-Formmassen bereitzustellen, die einen ausgezeichneten E-Modul neben einer sehr guten Flammfestigkeit, sehr gute Verarbeitungseigenschaften und einem hohen mechanischen Eigenschaftsniveau aufweisen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung bestimmter Gemische von Polycarbonaten mit jeweils deutlich unterschiedlichen Lösungsviskositäten Polycarbonat-ABS-Formmassen resultieren, die einen deutlich besseren E-Modul, eine höhere Kerbschlagzähigkeit und ein besseres Verarbeitungsverhalten gegenüber Formmassen aufweisen, die als Polycarbonatkomponente nur ein Polycarbonat mit einer entsprechenden durchschnittlichen Lösungsviskosität enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind daher flammwidrige, verstärkte thermoplastische Formmassen, enthaltend

A. 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 90, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-Teile eines Gemisches zweier aromatischer Polycarbonate A.1 und A.2 mit unterschiedlicher Lösungsviskosität, wobei

1. die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt,
2. die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und
3. die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06 ist,

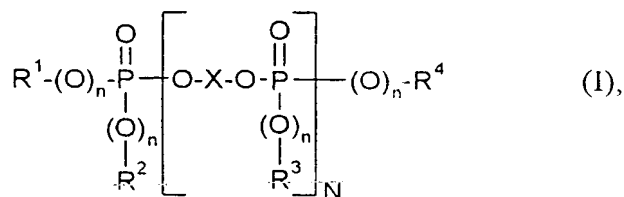
wobei ein oder mehrere weitere Polycarbonate dem Gemisch aus A.1 und A.2 zugesetzt werden können,

B. 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile, eines Vinyl(co)polymerisates aus einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren,

C. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teile Ppropfpolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur $< -10^{\circ}\text{C}$ erhältlich durch Ppropfpolymerisation von mindestens 2 der Monomeren ausgewählt aus

Chloropren, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente,

- 5 D. 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen Phosphorverbindung der Formel (I)



10 worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_4 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

N 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

- 25 E. 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teilen fluoriertes Polyolefin und

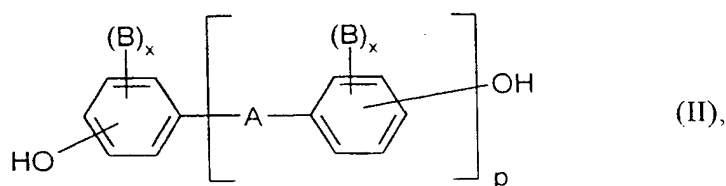
- F. 1 bis 40, vorzugsweise 3 bis 30, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-Teile anorganisches, vorzugsweise faserförmiges Verstärkungsmaterial.

Die Summe aller Gewichtsteile A+B+C+D+E+F ergibt 100.

Komponente A

5

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate als Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (II)



10

worin

15

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S-, -SO₂-, -O-, -CO- oder ein C₆-C₁₂-Arylen-Rest, der gegebenenfalls mit weiteren, Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann,

20

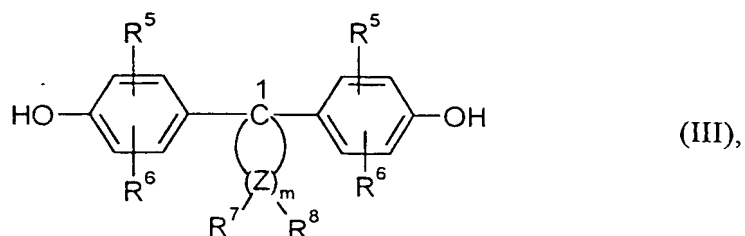
B unabhängig voneinander, jeweils C₁-C₈-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Benzyl, Halogen, bevorzugt Chlor, Brom,

x unabhängig voneinander, jeweils 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 bedeuten,

25

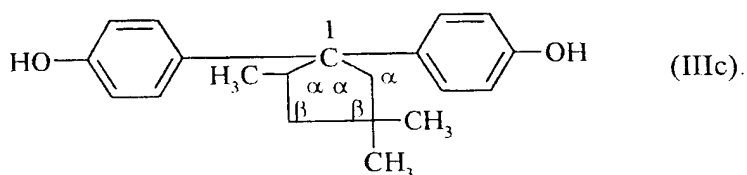
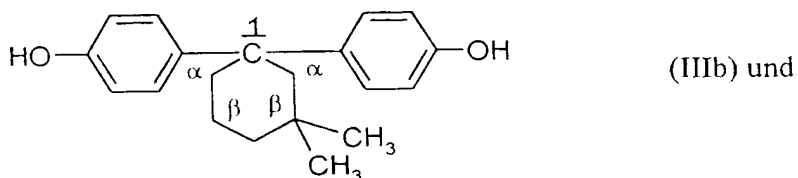
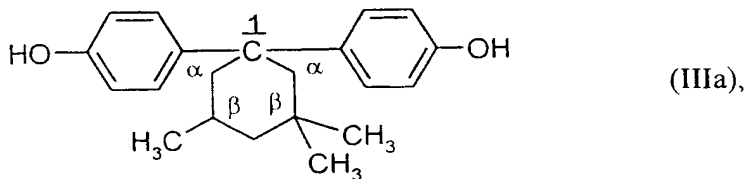
oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (III)



worin

- 5 R^5 und R^6 unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C_1 - C_8 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl, und C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Benzyl,
- 10 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,
- R^7 und R^8 für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- 15 und
- Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R^7 und R^8 gleichzeitig Alkyl bedeuten.
- 20 Geeignete Diphenole der Formel (II) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.
- 25 Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind Dihydroxydiphenylcycloalkane mit 5 und 6 Ring-C-Atomen im cycloaliphatischen Rest [(m = 4 oder 5 in Formel (III))] wie beispielsweise die Diphenole der Formeln



wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Formel IIIa) besonders bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate gemäß Komponente A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen, beispielsweise

Phloroglucin,
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,

- 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,
1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,
Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,
2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,
5 2,4-Bis-((4-hydroxyphenyl)-isopropyl)-phenol,
2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol,
2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan,
Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester,
Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,
10 Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und
1,4-Bis-((4',4''-Dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol.

- Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure,
Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-di-
15 hydroindol.

- Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Co-
polycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die mol-Summe an
Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

- 20 Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können teilweise durch aroma-
tische Polyester carbonate ausgetauscht werden.

- Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können auch Polysiloxan-Blöcke
25 enthalten. Deren Herstellung wird beispielsweise in der DE-OS 33 34 872 und in der
US-PS 3 821 325 beschrieben.

- Aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester carbonate gemäß Kom-
ponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar
30 (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, „Chemistry
and Physics of Polycarbonates“, Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS
1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS

3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate und/oder aromatischer Polyestercarbonate kann z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung der Kettenabbrecher und gegebenenfalls unter Verwendung der trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweiger erfolgen.

Bezogen auf das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 beträgt der Anteil A.1 5 bis 95, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, insbesondere 35 bis 65 Gew.-%, und der Gewichtsanteil A.2 95 bis 5, vorzugsweise 75 bis 25 Gew.-%, insbesondere 65 bis 35 Gew.-%.

Das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 zeichnet sich dadurch aus, daß die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt, daß die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und daß die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06, insbesondere größer oder gleich 0,09 ist, d.h. relative Lösungsviskosität (A.2) minus relative Lösungsviskosität (A.1) $\geq 0,06$, insbesondere $\geq 0,09$. Die relative Lösungsviskosität wird gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Vorzugsweise haben die Polycarbonate A.1 und A.2 dieselben Strukturen, d.h. sie sind aus den gleichen Monomeren aufgebaut. Besonders bevorzugt sind sowohl die Polycarbonate A.1 und A.2 als auch weiteres zugesetztes Polycarbonat (wie oben für A.1 und A.2 beschrieben) aus denselben Monomeren aufgebaut und haben die gleiche Struktur. Ein weiteres Polycarbonat wird vorzugsweise bis zu einer Menge von 30 Gew.-% (bezogen auf die Menge an A.1 und A.2) zugesetzt.

Eine oder beide Polycarbonat-Bestandteile A.1 oder A.2 im Gemisch können ein recycliertes Polycarbonat sein. Unter recycliertem Polycarbonat werden solche Pro-

dukte verstanden, die bereits einen Verarbeitungs- und Lebenszyklus hinter sich haben und durch spezielle Aufarbeitungsverfahren von anhaftenden Verunreinigungen soweit befreit worden sind, so daß sie für weitere Anwendungen geeignet sind.

5 Komponente B

Das thermoplastische Polymer B, das gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Formmassen vorhanden ist, umfaßt (Co)Polymere von einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren (Vinylmonomeren) wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, (z.B. halogen- und/oder alkylkernsubstituiert) Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte Maleinimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Die Formmasse kann auch verschiedene (Co)Polymerisate B enthalten.

Bevorzugte Vinyl-(Co)polymerisate B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol und/oder kernsubstituiertem Styrol und/oder Methylmethacrylat (B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-alkyl- und N-arylsubstituiertem Maleinimid (B.2)

Der Gehalt an Monomeren B.1 im (Co)Polymer beträgt vorzugsweise 50 bis 99, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% der Monomeren B.2, vorzugsweise 1 bis 50, besonders bevorzugt 40 bis 5 Gew.-%.

Besonders bevorzugte Copolymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Copolymerisate B sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die bevorzugt durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%.

Anstelle von Styrol können die Polymeren auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, enthalten.

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel \bar{M}_n) der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60.000 bis 200.000. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

Komponente C

Die erfindungsgemäße Komponente C stellt Pfropfpolymerisate dar, welche auch als Gemisch in der Formmasse enthalten sein können. Diese umfassen Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der

folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in „Methoden der organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Toughened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pfpfopolymerisate C umfassen Pfpfopolymerisate aus:

C.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teilen einer Mischung aus

C.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylenkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

C.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1 - C_4 -Alkyl bzw. Phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf

C.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .

Bevorzugte Pfpfopolymerisate C sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäurealkylestern gepfpfote Grundlagen C.2 wie Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfpfote Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate,

Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

5 Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate C sind erhältlich durch Pfropfreaktion von

10 α 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat C, mindestens eines (Meth)Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth)Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 15 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol, als Pfropfaufgabe C.1 auf

β 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat C, eines Butadienpolymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf β , Butadienresten als Pfropfgrundlage C.2,

20

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pfropfgrundlage β mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pfropfpolymerisats C.2 0,05 bis 2 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm beträgt.

25

(Meth)Acrylsäureester α sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

30

Die Pfropfgrundlage β kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf β , Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pfropfgrundlage β besteht aus reinem Polybutadien.

Der Pfropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pfropfmonomeren zur Pfropfgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z.B. auch Pfropfpolymerisate aus

τ 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur $< -20^\circ\text{C}$ als Pfropfgrundlage C.2 und

δ 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren als Pfropfmonomere C.1.

Die Acrylatkautschuke τ der Polymerisate C sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf τ , anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- C_1 - C_8 -alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethylacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage τ .

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage τ zu beschränken.

Bevorzugt „andere“ polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage τ dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkyl-ether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage τ sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß C.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

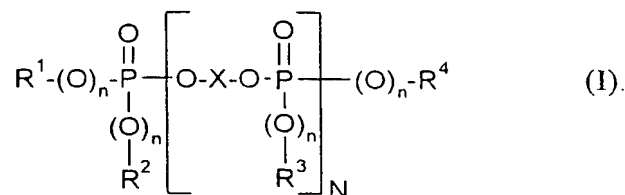
- 5 Der Gelgehalt der Pfropfgrund C.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

10 Die Pfropfpolymerisate C können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten C auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der
15 Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

Komponente D

- 20 Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammenschutzmittel wenigstens eine organische Phosphorverbindung beziehungsweise ein Gemisch von organischen Phosphorverbindungen der Formel (I)



25

In der Formel haben R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl. Die aromatischen Gruppen R¹, R², R³ und R⁴

können ihrerseits mit Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

5

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen gemäß Formel (II) ab wie z.B. Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

10

n in der Formel (I) kann, unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

15

N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

20

Bei Gemischen von Phosphorverbindungen nimmt N einen durchschnittlichen Wert von 0 bis 30 an, vorzugsweise von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6.

In diesem Gemisch können Monophosphorverbindungen und/oder oligomere und/oder polymere Phosphorverbindungen enthalten sein.

25

Im Falle von N = 0 beschreibt die Formel (I) Monophosphorverbindungen.

30

Insbesondere werden als Phosphorverbindung der Formel (I) organische Monophosphate wie Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid beziehungsweise Gemische davon, eingesetzt.

Vorzugsweise werden in der Mischung monomere und oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) so gewählt, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% aus oligomeren- und aus 90 bis 10 Gew.-% aus Monophosphorverbindungen, vorzugsweise Mono-Phosphatverbindungen der Formel (I). Vorzugsweise werden die Mono-Phosphorverbindungen im Bereich von 12 bis 50, insbesondere von 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-% mit der komplementären Menge an oligomeren Phosphorverbindungen gemischt.

Komponente-E

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1.000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 .

Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. „Vinyl and Related Polymers“ von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 bis 494; „Fluoropolymers“ von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623 bis 654; „Modern Plastics Encyclopedia“, 1970 bis 1971, Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, Mc Grow-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; „Modern Plastics Encyclopedia“, 1975 bis 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisul-

fat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten siehe z.B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1.000 µm liegen.

5

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³. Sie werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate C eingesetzt.

10

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 1.000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.

15

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus C und E wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates C mit mittleren Latexteilchendurchmessern von 0,05 bis 2 µm, insbesondere 0,1 bis 0,6 µm, mit einer feinteiligen Emulsion eines fluorierten Polyolefins E in Wasser mit mittleren Teilchendurchmessern von 0,05 bis 20 µm, insbesondere von 0,08 bis 10 µm, vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%.

20

Die wäßrige Emulsion des Pffropfpolymerisats C besitzt Feststoffgehalte von 25 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 35 Gew.-%.

25

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Anteil des Pffropfpolymerisats in der koagulierten Mischung aus Pffropfpolymerisat und fluorierten Polyolefinen nicht mit ein.

30

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat C zum fluorierten Polyolefins E bei 95:5 bis 60:40. Die Emulsionsmischung wird in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Komponente F

Als Komponente F werden anorganische Verstärkungsmaterialien wie Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial, wie Kaolin, Talk, Glimmer, Mika, Kohlefasern oder deren Mischung eingesetzt. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern, vorzugsweise mit einer Länge von 1 bis 10 mm und einem Durchmesser von <20 µm, in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-Teilen eingesetzt; vorzugsweise sind die Glasfasern oberflächenbehandelt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüber hinaus wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüberhinaus noch feinstteilige, anorganische Pulver in einer Menge bis zu 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 20, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, enthalten.

Feinstteilige anorganische Verbindungen bestehen aus Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders be-

vorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe mit wenigstens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Silicium.

- 5 Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfit, Sulfid, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

- 10 Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, Eisenoxide, Na₂SO₄, BaSO₄, Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein, zwei, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.
- 15

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

20

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

- 25 Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

- 30 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammschutzadditiven,

anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die Cofällung von Dispersionen der Pfropfkautschuke mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

5 Die erfindungsgemäßen Formmassen können 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
schutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische
Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorgani-
sche Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie
10 Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-,
Alhydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxide, Titandioxide, Anti-
monoxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid,
Molybdenoxid, Ammonium-molybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, und Zinnoxid
sowie Siloxanverbindungen.

15 Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis F und gege-
benenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten,
Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt,
indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Tempe-
20 raturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern
und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die
Komponente E vorzugsweise in Form der oben erwähnten koagulierten Mischung
eingesetzt wird. Bevorzugte Aggregate sind Extruder und Doppelwellenschnecken.

25 Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzes-
sive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als
auch bei höherer Temperatur.

30 Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkör-
pern durch Spritzguß verwendet werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind:
Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen,
Mixer, für Büromaschinen wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für

den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

5 Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit, ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere ihrer herausragenden Steifigkeit, zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der obengenannten sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

15

Beispiele**Komponente A**5 **A**

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,249, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5g/100 ml.

10 **A.1**

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

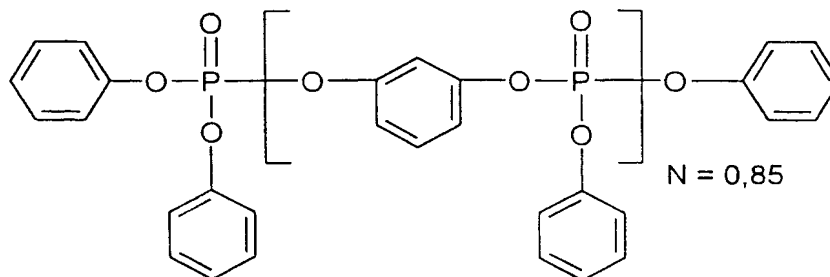
15 **A.2**

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,19, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

20 **Komponente C**

Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,4\mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

25

Komponente D5 **Komponente E**

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer Pfpfopolymerisat-Emulsion gemäß Komponente C in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfpfopolymerisat C zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5µm. Die SAN-Pfpfopolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4µm.

15

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des Pfpfopolymerisats C vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO₄ (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

25

Komponente F

Glasfasern (CS 7942, Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland) (geschnitten, durchschnittliche Länge 4,5 mm)

5

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis F mit den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln erfolgt auf einer Doppelwellenextruder ZSK 32. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

10

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³ bei Raumtemperatur.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³.

15

Die Bestimmung des Zug E-Moduls erfolgt nach ISO 527/DIN 53 457.

Die Flammwidrigkeit wird nach UL94V bestimmt.

20

Dabei wird das Brandverhalten der Proben nach UL-Subj. 94V an Stäben der Abmessung 127 mm x 12,7 mm x 3,2 mm bzw. 1,6 mm gemessen.

Die Stäbe werden vertikal so montiert, daß die Unterseite des Probekörpers sich 305 mm über einem Streifen Verbandstoff befindet. Jeder Probestab wird einzeln mittels zweier aufeinanderfolgenden Zündvorgängen von 10 s Dauer entzündet. Die Brenneigenschaften nach jedem Zündvorgang werden beobachtet und danach die Probe bewertet. Zum Entzünden der Probe wird ein Bunsenbrenner mit einer 10 mm (3,8 inch) hohen blauen Flamme von Erdgas mit einer Wärmeeinheit von 3,73 x 10⁴ kJ/m³ (1000 BTU per cubic foot) benutzt.

25
30

Zur Beurteilung des Brandverhaltens wird jeder Probenkörper zweimal für die Dauer von jeweils 10 s beflammt. Nach dem Entfernen der Zündquelle wird die Nachbrennzeit gemessen. Für jeden Versuch werden fünf Probekörper verwendet und die 10 Einzelbrennzeiten sowie die Summe der Einzelnachbrennzeiten ermittelt.

5

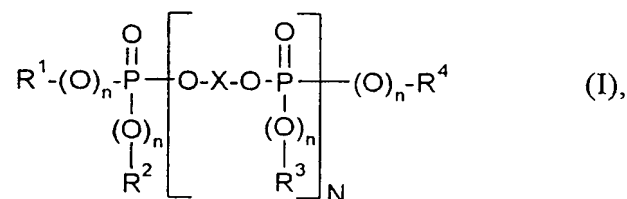
Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1	2
	Vergleich	erfindungsgemäß
Komponenten [Gew.-Teile]		
A	70	-
A1 und A2	-	70:
		davon A1 85,7Gew.-%
		A2 14,3 Gew.-%
C	5	5
D	11	11
E	4	4
F	10	10
Eigenschaften:		
Vicat B [°C]	97	96
Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	5	8
Schmelzviskosität bei 260°C [Pa.s]		
bei 100 s ⁻¹	539	440
bei 1000 s ⁻¹	275	241
bei 1500 s ⁻¹	223	193
MVR 240°C/5 kg [ml/10 min]	16,2	17,6
Zug-E-Modul [N/mm ²]	3293	3349
UL 94 V 3,2 mm/RT	VO	VO
Gesamt-Nachbrennzeit (s)	13	4
UL 94 V 1,6 mm/RT	VO	VO
Gesamt-Nachbrennzeit (s)	15	9

Patentansprüche

1. Flammwidrige, verstärkte, thermoplastische Formmassen enthaltend
 - 5 A. 5 bis 95 Gew.-Teile eines Gemisches zweier aromatischer Polycarbonate A.1 und A.2 mit unterschiedlicher Lösungsviskosität, wobei
 1. die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt,
 - 10 2. die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und
 3. die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06 ist,
 - 15 wobei ein oder mehrere weitere Polycarbonate dem Gemisch aus A.1 und A.2 zugesetzt werden können,
 - B. 0 bis 50 Gew.-Teile Vinyl(co)polymerisat aus einem oder wenigstens
 - 20 zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren,
 - C. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat erhältlich durch Pfropfpolymerisation von mindestens 2 der Monomeren ausgewählt aus Chloropren, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen,
 - 25 Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäure-C₁-C₁₈-alkylester,
 - D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der Formel (I)



worin

5 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander, jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_4 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

10 n unabhängig voneinander 0 oder 1,

N 0 bis 30 und

15 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile wenigstens fluoriertes Polyolefin und

F. 1 bis 40 Gew.-Teile anorganisches Verstärkungsmaterial,

20

wobei die Summe der Gew.-Teile A, B, C, D, E und F 100 Gew.-Teile beträgt.

2. Formmassen nach Anspruch 1, wobei N in Formel (I) einen Wert von 0,3 bis 20 aufweist.

25

3. Formmassen gemäß Ansprüche 1 bis 2, wobei in Formel (I) R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls mit

Halogen- und/oder Alkylgruppen substituiertes C₆-C₁₀-Aryl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl bedeutet und X sich von Diphenolen, ausgewählt aus Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon, gegebenenfalls chloriert oder bromiert, ableitet.

- 5 4. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Monophosphorver-
bindung der Formel (I) ausgewählt ist aus Tributylphosphat, Tris-(2-
chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat,
10 Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat,
Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogen-
substituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphos-
phonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphin-
oxid und/oder Trikresylphosphinoxid.
- 15 5. Formmassen nach Anspruch 4, wobei fluorierte Polyolefine E), Polytetrafluor-
ethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und/oder
Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate eingesetzt sind.
- 20 6. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das anorga-
nische Verstärkungsmaterial ausgewählt ist aus gegebenenfalls geschnittenen
oder gemahlenen Glasfasern, Glasperlen, Kohlefasern, blättchenförmiges Ver-
stärkungsmaterial oder deren Mischung.
- 25 7. Formmassen nach den vorhergehenden Ansprüchen, welche bis zu 20
Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines weiteren
Flammschutzmittels enthalten.
- 30 8. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend 10 bis 90
Gew.-Teile der Komponente A, 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente C, 1 bis
18 Gew.-Teile der Komponente D und 3 bis 30 Gew.-Teile der Komponente
F.

9. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend 20 bis 80 Gew.-Teile der Komponente A, 2 bis 30 Gew.-Teile der Komponente C, 2 bis 15 Gew.-Teile der Komponente D und 5 bis 20 Gew.-Teile der Komponente F.
- 5
10. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente B ein (Co)Polymerisat aus
- 10
- B.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Monomer ausgewählt aus Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol und/oder Methylmethacrylat und
- B.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Monomer ausgewählt aus Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-Alkyl oder N-Aryl substituiertem Maleinimid
- 15
- ist.
11. Formmasse gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente C ein Pfropfpolymerisat ist, erhältlich durch Pfropfpolymerisation von
- 20
- C.1 5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus
- C.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder
- 25
- Mischungen dieser Verbindungen und
- C.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-Alkyl bzw. Phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf
- 30

C.2 5 bis 95 Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur kleiner -10°C .

- 5 12. Formmassen gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, enthaltend eine feinstteilige Verbindung der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff und Silizium.
- 10 13. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließmittel und/oder Antistatika enthalten.
- 15 14. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
15. Formkörper hergestellt aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K5/523 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 166 606 A (REINKING ET AL.) 19 January 1965 see column 9, line 58 - line 65; claims 1,6; examples 1-3,6; table II ---	1,14
A	EP 0 000 186 A (BAYER) 10 January 1979 see page 2, line 9 - line 16 see page 6, line 18 - line 27 ---	1,14
A	EP 0 390 064 A (TEIJIN) 3 October 1990 see page 2, line 26 - line 55 see page 3, line 7 - line 15 see claims ---	1,4
A	EP 0 769 526 A (BAYER) 23 April 1997 see page 10; example A see page 9, line 1 - line 17 ---	1,4
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 1998

Date of mailing of the international search report

25/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel [REDACTED] Application No
PCT/EP 98/04732

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 103 230 A (BAYER) 21 March 1984 see claim 1; examples -----	1-5
A	EP 0 640 655 A (BAYER) 1 March 1995 cited in the application see claims; examples -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04732

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3166606	A	19-01-1965	NONE	
EP 186	A	10-01-1979	DE 2729763 A	18-01-1979
			JP 1391647 C	23-07-1987
			JP 54014463 A	02-02-1979
			JP 61057860 B	09-12-1986
			US 4186154 A	29-01-1980
EP 390064	A	03-10-1990	JP 1891205 C	07-12-1994
			JP 2251561 A	09-10-1990
			JP 6019007 B	16-03-1994
			DE 69022869 D	16-11-1995
			DE 69022869 T	11-04-1996
			US 5045582 A	03-09-1991
EP 769526	A	23-04-1997	DE 19538892 A	24-04-1997
			JP 9124920 A	13-05-1997
			US 5750602 A	12-05-1998
EP 103230	A	21-03-1984	DE 3377138 A	28-07-1988
			JP 59064651 A	12-04-1984
			US 4463130 A	31-07-1984
EP 640655	A	01-03-1995	DE 4328656 A	02-03-1995
			JP 7082466 A	28-03-1995
			US 5672645 A	30-09-1997

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04732

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08K5/523 C08L69/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 166 606 A (REINKING ET AL.) 19. Januar 1965 siehe Spalte 9, Zeile 58 - Zeile 65; Ansprüche 1,6; Beispiele 1-3,6; Tabelle II	1,14
A	EP 0 000 186 A (BAYER) 10. Januar 1979 siehe Seite 2, Zeile 9 - Zeile 16 siehe Seite 6, Zeile 18 - Zeile 27	1,14
A	EP 0 390 064 A (TEIJIN) 3. Oktober 1990 siehe Seite 2, Zeile 26 - Zeile 55 siehe Seite 3, Zeile 7 - Zeile 15 siehe Ansprüche	1,4
A	EP 0 769 526 A (BAYER) 23. April 1997 siehe Seite 10; Beispiel A siehe Seite 9, Zeile 1 - Zeile 17	1,4
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 103 230 A (BAYER) 21. März 1984 siehe Anspruch- 1; Beispiele ---	1-5
A	EP 0 640 655 A (BAYER) 1. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele -----	1-5

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04732

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3166606 A	19-01-1965	KEINE	
EP 186 A	10-01-1979	DE 2729763 A JP 1391647 C JP 54014463 A JP 61057860 B US 4186154 A	18-01-1979 23-07-1987 02-02-1979 09-12-1986 29-01-1980
EP 390064 A	03-10-1990	JP 1891205 C JP 2251561 A JP 6019007 B DE 69022869 D DE 69022869 T US 5045582 A	07-12-1994 09-10-1990 16-03-1994 16-11-1995 11-04-1996 03-09-1991
EP 769526 A	23-04-1997	DE 19538892 A JP 9124920 A US 5750602 A	24-04-1997 13-05-1997 12-05-1998
EP 103230 A	21-03-1984	DE 3377138 A JP 59064651 A US 4463130 A	28-07-1988 12-04-1984 31-07-1984
EP 640655 A	01-03-1995	DE 4328656 A JP 7082466 A US 5672645 A	02-03-1995 28-03-1995 30-09-1997